УДК 538.9
doi: https://doi.org/10.18323/2782-4039-2025-4-74-9

Влияние ионно-пучковых обработок ниобием на структуру и остаточные напряжения в сплаве $Ti_{35}Ni_{35}Cu_{15}Zr_{15}$

Южакова Софья Игоревна*[1,2,3], магистрант, лаборант-исследователь
лаборатории материаловедения покрытий и нанотехнологий
Остапенко Марина Геннадьевна[2,4], кандидат физико-математических наук,
научный сотрудник лаборатории материаловедения покрытий и нанотехнологий
Мейснер Людмила Леонидовна[2,5], доктор физико-математических наук, профессор,
главный научный сотрудник лаборатории материаловедения покрытий и нанотехнологий
[1]*Томский государственный университет, Томск (Россия)*
[2]*Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения РАН, Томск (Россия)*

***E-mail:** sofayjakova@gmail.com

[3]ORCID: https://orcid.org/0009-0001-6885-4470
[4]ORCID: https://orcid.org/0000-0003-0176-606X
[5]ORCID: https://orcid.org/0000-0001-9760-5994

Поступила в редакцию 10.07.2025 *Пересмотрена 25.08.2025* *Принята к публикации 29.10.2025*

Аннотация: При одновременном легировании сплава TiNi медью и цирконием путем замещения цирконием титана, а медью – никеля с сохранением квазибинарной композиции $(Ti_{35}Zr_{15})(Ni_{35}Cu_{15})$ возможно формирование двух принципиально разных фазовых состояний – аморфного и кристаллического в результате воздействия на материал потоков ионов низких и средних энергий. Аморфный слой на поверхности медицинского имплантата из Ti–Ni–Cu–Zr сплава не функционального (стенты, окклюдеры), а конструкционного типа (межпозвоночные диски, ортопедические скобы), синтезированный из этого же сплава, позволит эффективно защитить имплантат от перманентного воздействия агрессивной биосреды любого типа (биологические жидкости, мягкие и костные ткани). Однако модификация поверхности сплавов Ti–Ni–Cu–Zr пучками ионов может индуцировать остаточные напряжения, способные изменить свойства исходного материала. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, обработка ионами ниобия приводит к формированию слоевой структуры с поверхностным аморфно-кристаллическим слоем, матричной фазой B2 и вторыми фазами $(Ti,Zr)_2(Ni,Cu)$ и TiZr. Установлено, что фаза B2 представляет собой суперпозицию двух фаз, одна из которых, $B2^{core}$, преобладает в глубинных слоях образца, в то время как $B2^{surf}$, наоборот, сформирована преимущественно в поверхностных слоях. Анализ упруго-напряженного состояния показал, что под поверхностным ионно-модифицированным слоем фаза $B2^{surf}$ находится в состоянии растяжения, а фаза $B2^{core}$ – в состоянии сжатия, что указывает на сложный характер взаимодействия фаз и то, что напряжения в них могут взаимно компенсировать друг друга. Полученные результаты важны для понимания влияния ионной имплантации на структуру и свойства сплавов $Ti_{35}Ni_{35}Cu_{15}Zr_{15}$ и оптимизации режимов обработки для медицинских применений.

Ключевые слова: сплавы на основе TiNi; ионно-пучковая модификация поверхности; остаточные напряжения; рентгеноструктурный анализ; градиентная структура

Благодарности: Исследования выполнены в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, проект FWRW-2021-0003. Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП «Нанотех» ИФПМ СО РАН.

Статья подготовлена по материалам докладов участников XII Международной школы «Физическое материаловедение» (ШФМ-2025), Тольятти, 15–19 сентября 2025 года.

Для цитирования: Южакова С.И., Остапенко М.Г., Мейснер Л.Л. Влияние ионно-пучковых обработок ниобием на структуру и остаточные напряжения в сплаве $Ti_{35}Ni_{35}Cu_{15}Zr_{15}$ // Frontier Materials & Technologies. 2025. № 4. С. 103–111. DOI: https://doi.org/10.18323/2782-4039-2025-4-74-9.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее известных сплавов, используемых в медицине благодаря своей высокой биосовместимости и эффекту памяти формы, является сплав на основе TiNi. Этот материал находит широкое применение в производстве фиксаторов, внутрисосудистых имплантатов и систем адресной доставки лекарственных препаратов [1; 2]. Медицинские устройства требуют соответствия высоким требованиям к материалам, включая их химический состав, механические характеристики и упругие свойства, которые должны быть толерантны и близки к свойствам живых тканей. Легирование сплава TiNi, например, медью улучшает пластичность сплава [3], а добавление циркония увеличивает его устойчивость к коррозии [4]. Согласно данным о структуре и свойствах сплавов с эффектом памяти формы на основе TiNi тройных составов (Ti–Ni–Cu [5] и Ti-Ni–Zr [6]), когда содержание легирующих элементов замещения (Cu вместо Ni или Zr вместо Ti) в них не превышает 15–20 ат. %, такие сплавы проявляют высокую склонность к аморфизации. На этом основании можно

© Южакова С.И., Остапенко М.Г., Мейснер Л.Л., 2025

предположить, что в четырехкомпонентном сплаве квазибинарного состава $(Ti_{35}Zr_{15})(Ni_{35}Cu_{15})$ при неэкстремальных изменениях внешних условий, например при воздействии на материал потоками ионных пучков низких и средних энергий, возможно формирование одновременно двух принципиально разных фазовых состояний: аморфного (в поверхностном слое) и кристаллического. При этом последнее – это кристаллическая структура на основе фазы B2 с кубической ОЦК-структурой, упорядоченной по типу CsCl, обладающей способностью к структурному фазовому превращению мартенситного типа.

Аморфный слой на поверхности медицинского имплантата конструкционного типа из сплава Ti–Ni–Cu–Zr, синтезированный из этого же сплава, позволит эффективно защитить имплантат от перманентного воздействия агрессивной биосреды. Поэтому создание аморфного слоя на поверхности данных сплавов является актуальной задачей. Исследования показали, что создание поверхностного аморфного слоя в сплавах на основе TiNi возможно путем применения различных поверхностных обработок, таких как лазерное облучение, ионные или электронно-пучковые обработки [7–9]. Согласно работе [10], обработка TiNi сплава ионами титана и ниобия приводит к значительному увеличению его коррозионной стойкости и, соответственно, к улучшению биосовместимости сплава. По данным проведенного анализа литературы, комплексного исследования фазовых превращений и остаточных напряжений в сплаве $Ti_{35}Ni_{35}Cu_{15}Zr_{15}$ после ионной имплантации Nb ранее не публиковалось.

Известно, что ионно-пучковая модификация может приводить к формированию высоких остаточных упругих напряжений вследствие неравномерного распределения температурных полей и градиентов деформации [11]. Эти напряжения могут оказывать существенное влияние на стабильность структуры материала, его коррозионную стойкость и механические свойства, такие как предел прочности, модуль упругости и вязкость разрушения. Наличие остаточных напряжений влияет на объемные свойства материала, способствуют развитию трещин и разрушению материала, снижая надежность и безопасность конструкций, особенно в условиях циклических нагрузок, характерных для некоторых медицинских устройств [12]. Таким образом, оценка остаточных напряжений является ключевым этапом в разработке новых материалов и технологий для медицинских применений, обеспечивающим безопасность и эффективность использования медицинских устройств.

Цель исследования – изучение влияния ионно-пучковых обработок на структурно-фазовые состояния и уровень остаточных упругих напряжений в четырехкомпонентном сплаве $Ti_{35}Ni_{35}Cu_{15}Zr_{15}$.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объекты исследования

Четырехкомпонентный сплав на основе системы Ti–Ni–Cu–Zr был изготовлен в вакуумной дуговой печи в результате переплава чистых (99,98 %) компонентов (Ti, Ni, Cu, Zr). Плавление смеси осуществлялось в охлаждаемой медной изложнице в атмосфере аргона вместе с титановым геттером для поглощения паров воды и остаточного кислорода из камеры. Химический состав сплава, закладываемый по шихте, представлял собой $Ti_{35}Ni_{35}Cu_{15}Zr_{15}$ (ат. %). Химический состав сплава контролировали методом волнодисперсионной спектроскопии (ВДС) с использованием ВДС-спектрометра с детектором INCA Wave-500 (Oxford Instruments, Великобритания), установленного на растровом электронном микроскопе EVO 50 (Zeiss, Germany), с точностью ±0,1 мас. % по Ti и Ni. Образцы в виде пластинок размером 10×15×1 мм вырезали электроэрозионным методом из 40-граммового слитка вдоль поперечного сечения. Далее образцы подвергали механической шлифовке с использованием абразива на основе карбида кремния (P600, P1000, P1500, P2000, P2500) и электролитической полировке в растворе кислот (3 ч. CH_3COOH + + 1 ч. $HClO_4$). Режим электролитической полировки: время полировки t≈10 с, сила тока I≈0,3 А, напряжение U≈20 В, температура водно-ледяной смеси T≈278 К. Ультразвуковая очистка поверхности осуществлялась в УЗВ-5,7 ТТЦ («Сапфир», Россия) в дистиллированной воде при T≈298 К в течение t≈30 мин.

Методы модификации поверхности

Образцы из сплава $Ti_{35}Ni_{35}Cu_{15}Zr_{15}$ были модифицированы пучками ионов ниобия на установке Mevva-V.Ru (ИСЭ СО РАН, г. Томск) [13] в режиме имплантации при дозе облучения $D=5\cdot10^{16}$ см$^{-2}$ при ускоряющем напряжении 30 кВ, частоте импульсов 10 Гц, плотности тока ионного пучка 4,6 мА/см^2.

Методы рентгеноструктурного исследования

Рентгенодифракционные исследования проводили на дифрактометре ДРОН-8Н («Буревестник», Россия) в Cu-Kα-излучении (λ=1,54 Å) при напряжении 40 кВ и токе 20 мА в симметричной θ-θ и асимметричной 2θ геометриях с использованием одномерного параболического зеркала и системы быстрой регистрации, имеющей линейный позиционно-чувствительный детектор Mythen 2R1K. Анализ формы и углового положения рентгеновских линий фаз B2 был выполнен только по Kα1-компонентам этих линий после их разделения на Kα1–Kα2 дублеты. Расчет суммарной объемной доли вторичных фаз проводился с помощью программного пакета PowderCell 2.4. Программа PowderCell 2.4 обеспечивает полнопрофильный анализ каждого рефлекса на рентгенограмме, сравнивает полученные данные (d, 2θ и интенсивность) с PDF-картами и рассчитывает объемную долю фаз в образце по изменению интенсивностей рефлексов. Подробный алгоритм количественного определения фазового состава описан в [8]. Уточнения по методу Ритвельда также были выполнены с использованием программ Renex, профили пиков моделировались функцией Лоренца.

Параметр решетки B2-фазы a_{B2} определяли прецизионным методом с построением экстраполяционных зависимостей $a_{B2}(hkl)$ от функции $\frac{1}{2}\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta}+\frac{\cos^2\theta}{\theta}$ [1]. Точность измерения параметра решетки составляла Δa=±0,00005 нм.

[1] *Pearson W.B. A Handbook of Lattice Spacing and Structures of Metals and alloys. Vol. 4. International Series of Monographs on Metal Physics and Physical Metallurgy. Netherlands: Elsevier, 2013. 1054 p. DOI: 10.1016/C2013-0-08243-6.*

Деформации, обусловленные напряжениями 1-го рода σ^I, рассчитывали по формуле[2] для каждой плоскости (*hkl*):

$$\varepsilon_{hkl}^{I} = \frac{d_{hkl} - d_{hkl}^{ini}}{d_{hkl}^{ini}}, \quad (1)$$

где d_{hkl}^{ini} и d_{hkl} – межплоскостные расстояния для исходного и модифицированного образцов соответственно.

Абсолютные значения σ^I рассчитывали в рамках упругого приближения кинематической теории рассеяния рентгеновских лучей, предполагалось, что деформация является упругой и подчиняется закону Гука:

$$\sigma_{hkl}^{I} = E \times \varepsilon_{hkl}^{I}, \quad (2)$$

где E=53 ГПа – модуль упругости, полученный методом инструментального индентирования[3].

Точность измерения составляла $\Delta\sigma^I$=±30 МПа. Отметим, что в соответствии с используемой схемой съемок получения дифракционных картин значения σ^I характеризуют величину упругих остаточных напряжений в направлении, перпендикулярном поверхности облучения.

Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) рассчитывали с использованием формулы Шеррера[4]:

$$D = \frac{0{,}9\lambda}{\beta\cos\theta}, \quad (3)$$

где D – размер ОКР;
λ – длина волны рентгеновского излучения;
β – полуширина.

Расчет толщин анализируемых слоев был произведен согласно формуле[5]:

$$h = -\frac{\ln(1-R)}{\mu k}, \quad (4)$$

где $R=I_h/I_\infty$ – доля излучения, поглощенного слоем с толщиной h;
μ – линейный коэффициент ослабления исследуемого материала, рассчитанный аддитивным способом для сплава $Ti_{35}Ni_{35}Cu_{15}Zr_{15}$;
k=(1/sinα+l/sinδ) – параметр, учитывающий геометрию съемки;
α – угол скольжения падающего рентгеновского пучка;
δ=(2θ−α) – угол, под которым отраженный от плоскости (*hkl*) луч выходит из образца;
θ – угол дифракции.

Дополнительно для анализа изменения структуры поверхностного слоя были использованы асимметричные схемы съемок, где с уменьшением угла скольжения (α=17, 10, 5, 3°) уменьшалась и толщина анализируемого слоя (рис. 1) с 5,1 мкм (α=17°) до 1,43 мкм (α=3°). Исследования кристаллической структуры B2-фазы проводили методом Ритвельда, который включал в себя полнопрофильный анализ каждого дифракционного рефлекса (*hkl*) [14].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, на рентгенодифракционных картинах для образцов исходного сплава $Ti_{35}Ni_{35}Cu_{15}Zr_{15}$ (рис. 2 a) наблюдаются высокоинтенсивные рефлексы фазы B2 (символ Пирсона cP2, группа симметрии *Pm-3m*, #00-050-1148)[6].

Помимо рефлексов, принадлежащих матричной B2-фазе, на дифрактограмме также идентифицированы пики, указывающие на присутствие фазы $(Ti,Zr)_2(Ni,Cu)$, структура которой подобна фазе Ti_2Ni (пространственная группа *Fd-3m*, символ Пирсона cF96, карточка #04-001-1557[7]) и фазе TiZr (пространственная группа *P63/mmc*, символ Пирсона hP2, карточка #04-005-9527[8]). Количественная оценка показала, что суммарное объемное содержание этих фаз не превышает 10 %. На рентгенограммах образцов после ионно-пучковой обработки ниобием Nb+/$Ti_{35}Ni_{35}Cu_{15}Zr_{15}$ (рис. 2 b) дополнительно к рефлексам от фаз B2, $(Ti,Zr)_2(Ni,Cu)$ и TiZr в угловых интервалах 2θ=32–50°, 2θ=67–90° обнаруживаются области диффузного рассеяния первого (DSR1) и второго (DSR2) порядков соответственно. Возникновение наблюдаемых эффектов позволяет предположить, что поверхностный слой образцов Nb+/$Ti_{35}Ni_{35}Cu_{15}Zr_{15}$, сформированный в результате ионной имплантации, представляет собой композитную структуру, состоящую из аморфной и кристаллической фаз.

Установлено, что каждый из рефлексов B2-фазы (*hkl*) в образцах как до, так и после ионно-пучковой модификации может быть разделен на два синглета (рис. 1), что позволяет предположить наличие двух изоморфных структур B2-фазы. При уменьшении угла скольжения α на рентгенограммах образцов $Ti_{35}Ni_{35}Cu_{15}Zr_{15}$ и Nb+/$Ti_{35}Ni_{35}Cu_{15}Zr_{15}$ наблюдается увеличение интенсивности «ближнеугловых» B2-синглетов. Это свидетельствует о том, что эти линии принадлежат фазе, располагающейся преимущественно в поверхностном слое образца, поэтому обозначим ее как фазу $B2^{surf}$. Для «дальнеугловых» B2-синглетов, наоборот, уменьшение угла скольжения α приводит к значительному снижению интенсивности рефлексов, что указывает на уменьшение объемной доли фазы вблизи поверхности и, соответственно, преобладание данной фазы в более глубоких слоях, поэтому далее фаза обозначена как $B2^{core}$. Полученные экспериментальные данные показали, что в образцах Nb+/$Ti_{35}Ni_{35}Cu_{15}Zr_{15}$ наблюдается слоевая структура, подобная описанной в работе [15], но с более сложными фазовым составом и распределением этих фаз по глубине. Установлено, что при уменьшении угла скольжения α наблюдаются значительные смещения

[2] *Тейлор А. Рентгеновская металлография. М.: Металлургия, 1965. 663 с.*

[3] *См. 2.*

[4] *Noyan I.C., Cohen J.B. Residual Stress: Measurement by Diffraction and Interpretation. New York: Springer-Verlag, 1987. 276 p. DOI: 10.1002/crat.2170240228.*

[5] *Cullity B.D., Stock S.R. Elements of X-Ray Diffraction. 3rd ed. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company. 2014. 654 p.*

[6] *International Centre for Diffraction Data. Database (2002) // ICDD. URL: https://www.icdd.com/.*

[7] *См. 6.*

[8] *См. 6.*

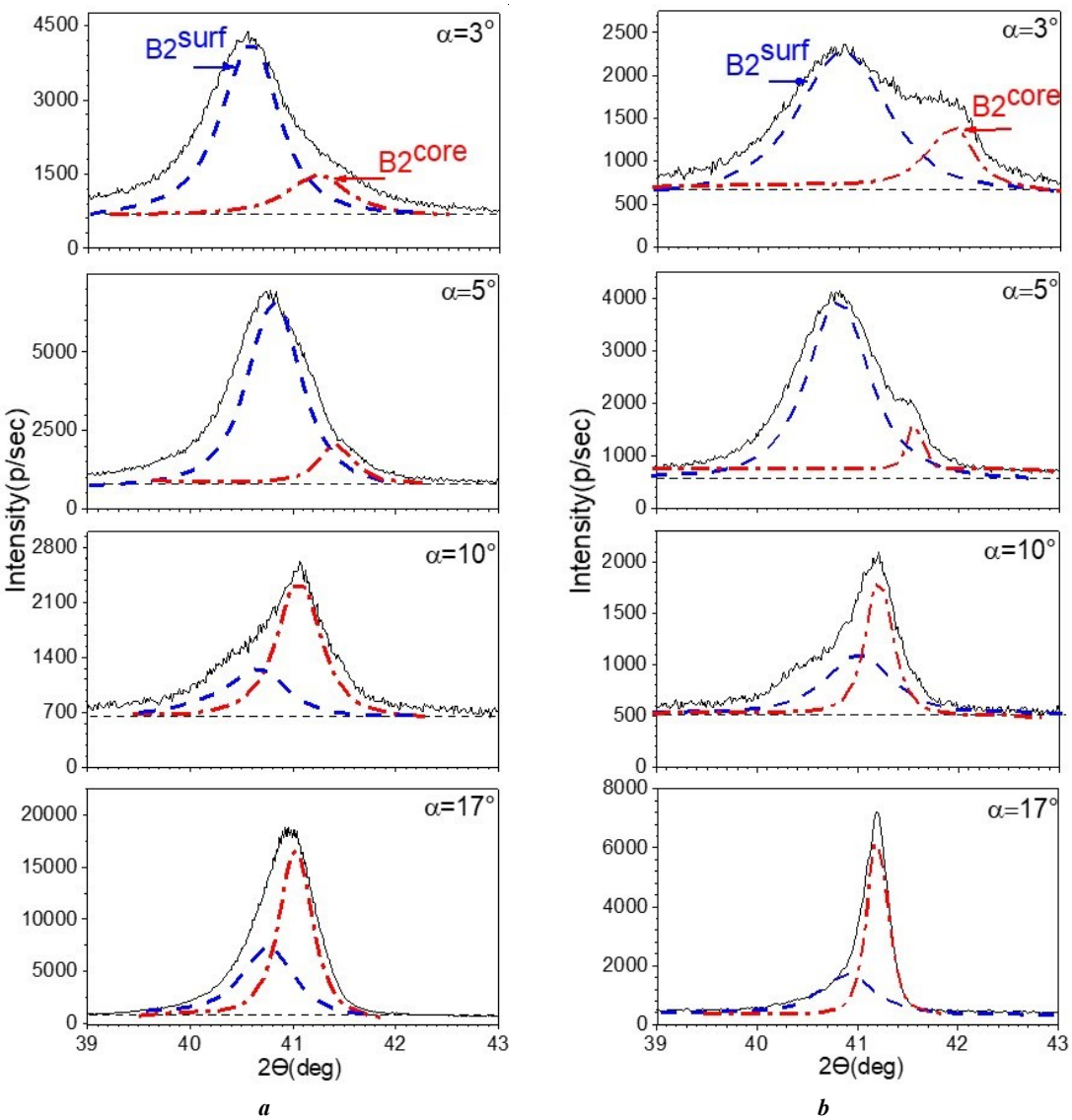


Рис. 1. *Фрагменты рентгенограмм, полученных в асимметричной схеме съемки:*
a *– $Ti_{35}Ni_{35}Cu_{15}Zr_{15}$;* ***b*** *– Nb+/$Ti_{35}Ni_{35}Cu_{15}Zr_{15}$*
Fig. 1. *Fragments of X-ray patterns obtained using an asymmetric exposure scheme:*
a *– $Ti_{35}Ni_{35}Cu_{15}Zr_{15}$;* ***b*** *– Nb+/$Ti_{35}Ni_{35}Cu_{15}Zr_{15}$*

рефлексов фазы $B2^{surf}$ в «ближнеугловую» область, а $B2^{core}$-фазы в «дальнеугловую» область, что свидетельствует о различиях в характере и распределении деформаций и напряжений между фазами $B2^{surf}$ и $B2^{core}$.

Анализ дифракционных картин образцов Nb+/$Ti_{35}Ni_{35}Cu_{15}Zr_{15}$ показал, что, помимо появления областей диффузного рассеяния, результатом обработки ионами ниобия является увеличение полуширины рефлексов FWHM поверхностной $B2^{surf}$-фазы. Известно, что существует прямая корреляция между шириной дифракционных рефлексов и концентрацией дефектов внутри кристаллической фазы, это позволяет говорить о более высокой дефектности в поверхностной области ионно-модифицированных образцов [16]. Такое заключение основано на предположении, что уширение рефлексов обусловлено микродеформациями решетки и/или уменьшением размеров кристаллитов. Более широкие рефлексы фазы $B2^{surf}$ указывают на меньший средний размер $D_{ОКР}$. Так, в образцах Nb+/$Ti_{35}Ni_{35}Cu_{15}Zr_{15}$ значения $D_{ОКР}$=44 нм, что в ~2 раза меньше значений в исходном образце $D_{ОКР}$=76 нм.

На рис. 3 приведены экстраполяционные графики $a_{B2}=f(\theta)$, построенные для определения параметра решетки в фазах $B2^{core}$ и $B2^{surf}$ по рентгеновским картинам образцов $Ti_{35}Ni_{35}Cu_{15}Zr_{15}$ (кривые 1, 2) и Nb+/$Ti_{35}Ni_{35}Cu_{15}Zr_{15}$ (кривые 3, 4). Установлено, что значения $B2^{surf}$ (кривые 1, 3) и $B2^{core}$ (кривые 2, 4) раздельно описываются линейными экстраполяционными кривыми для обоих типов образцов, что подтверждает правомерность предположения о возникновении в образцах $Ti_{35}Ni_{35}Cu_{15}Zr_{15}$ и Nb+/$Ti_{35}Ni_{35}Cu_{15}Zr_{15}$ фаз $B2^{surf}$ и $B2^{core}$. Согласно полученным данным, значения параметров решеток в исходных образцах $Ti_{35}Ni_{35}Cu_{15}Zr_{15}$ a_{B2}^{surf}=3,1416 Å, соответствующие фазе $B2^{surf}$, значительно превосходят по величине значения a_{B2}^{core}=3,1121 Å для фазы $B2^{core}$. Для образцов Nb+/$Ti_{35}Ni_{35}Cu_{15}Zr_{15}$ значения параметров решеток уменьшились и составили a_{B2}^{surf}=3,1364 Å и a_{B2}^{core}=3,1085 Å для

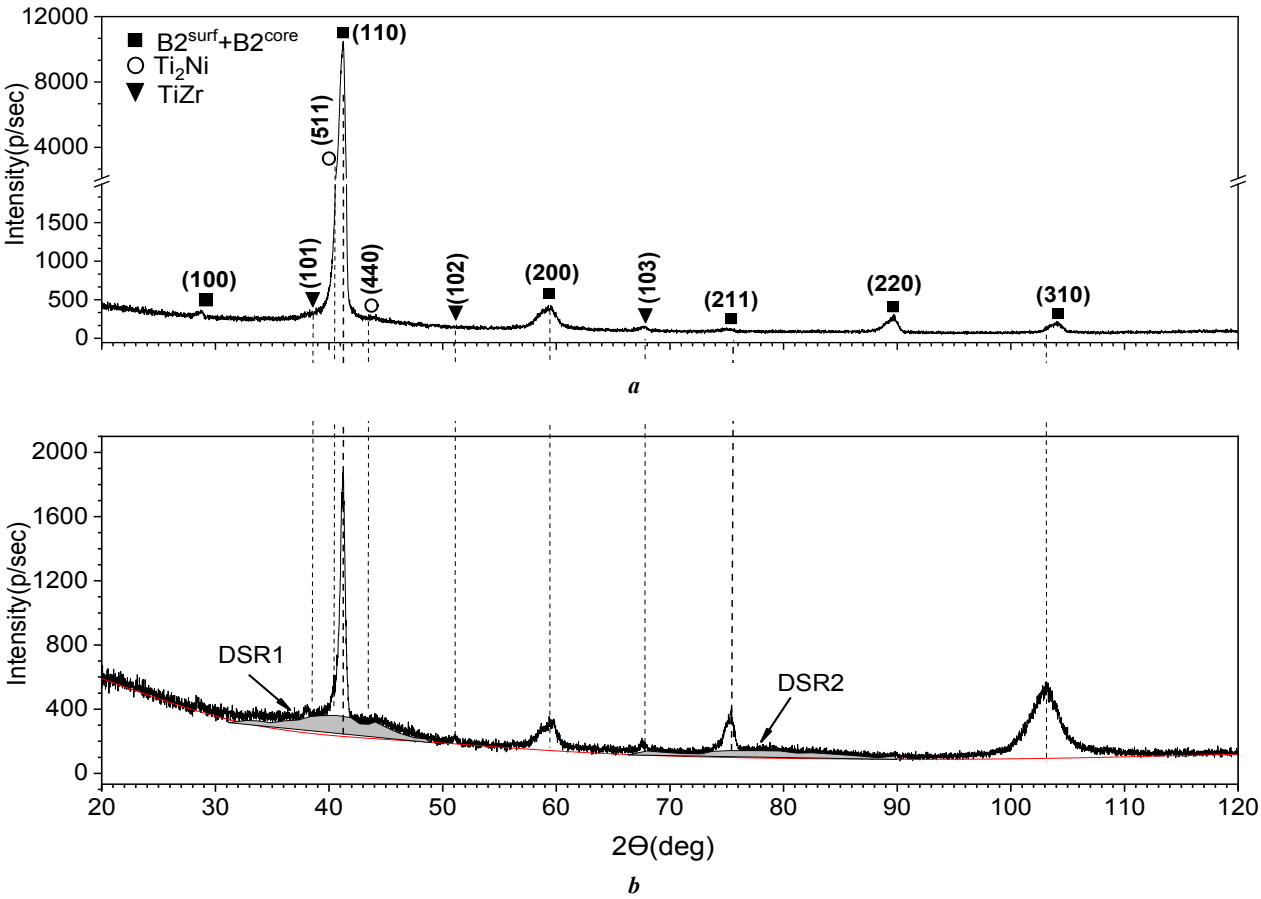


Рис. 2. *Рентгенодифракционные картины:*
a *– образец $Ti_{35}Ni_{35}Cu_{15}Zr_{15}$;* ***b*** *– образец Nb+/$Ti_{35}Ni_{35}Cu_{15}Zr_{15}$. Симметричная схема съемки, Cu-Kα-излучение*
Fig. 2. *X-ray diffraction patterns:*
a *– $Ti_{35}Ni_{35}Cu_{15}Zr_{15}$ sample;* ***b*** *– Nb+/$Ti_{35}Ni_{35}Cu_{15}Zr_{15}$ sample. Symmetric exposure scheme, Cu-Kα radiation*

фаз $B2^{surf}$ и $B2^{core}$ соответственно. Важно отметить, что фазы $B2^{surf}$ и $B2^{core}$ с изоморфными B2-структурами в образцах $Ti_{35}Ni_{35}Cu_{15}Zr_{15}$ и Nb+/$Ti_{35}Ni_{35}Cu_{15}Zr_{15}$ характеризуются большими параметрами кристаллической B2-решетки, чем в бинарном сплаве TiNi, что, вероятно, связано с замещением атомами Cu и Zr кристаллической решетки TiNi [5]. Ионно-пучковая обработка приводит к уменьшению значений параметров решеток в обеих фазах $B2^{surf}$ и $B2^{core}$, что может быть обусловлено двумя факторами – изменением химического состава и наличием остаточных упругих напряжений в поверхностном слое исследуемых образцов.

На рис. 4 приведены зависимости объемной доли фаз $B2^{surf}$ и $B2^{core}$ (рис. 4 a) и деформаций ε^{I} кристаллических решеток (рис. 4 b) от толщины *h* эффективно отражающего слоя. Установлено, что в поверхностном слое толщиной ~2,25 мкм преобладает фаза $B2^{surf}$ (рис. 4 a, кривая 1), которая испытывает микродеформации $\varepsilon^{I}>0$, что говорит о растягивающем вдоль нормали к плоскости поверхности характере деформаций и том, что они монотонно уменьшаются от поверхности к более глубоким слоям. На графике зависимости $\varepsilon^{I}(h)$ для фазы $B2^{core}$ (рис. 4 b, кривая 2) имеются две важные особенности. Первая – в поверхностной области, где объемная доля фазы $B2^{core}$ минимальна, наблюдаются деформации $\varepsilon^{I}<0$, т. е. это деформации типа сжатия. Вторая – в глубинных слоях, где фаза $B2^{core}$ начинает преобладать, значения ε(h) меняют знак на $\varepsilon^{I}>0$, что говорит об изменении характера напряжений. На основе полученных данных можно предположить, что в фазе $B2^{core}$ в приповерхностных слоях наблюдаются напряжения сжатия, которые в глубинных слоях переходят в напряжения растяжения. Таким образом, в поверхностном модифицированном слое наблюдаются одновременно напряжения растяжения в фазе $B2^{surf}$ и напряжения сжатия в фазе $B2^{core}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из результатов рентгеноструктурного анализа следует, что микроструктура поверхностных слоев сплава $Ti_{35}Ni_{35}Cu_{15}Zr_{15}$ сохраняет свою основную характеристику после ионно-пучковой обработки ниобием, проявляющуюся в формировании подслоев, состоящих из матричных фаз $B2^{surf}$ и $B2^{core}$, при этом происходит формирование дополнительного аморфного поверхностного слоя толщиной около 100 нм. Остаточные напряжения 1-го рода, возникшие в результате обработок, локализованы в этих подслоях и обусловлены различиями структурных состояний поверхностного и глубинного слоев Ni+/$Ti_{35}Ni_{35}Cu_{15}Zr_{15}$. Наблюдается изменение

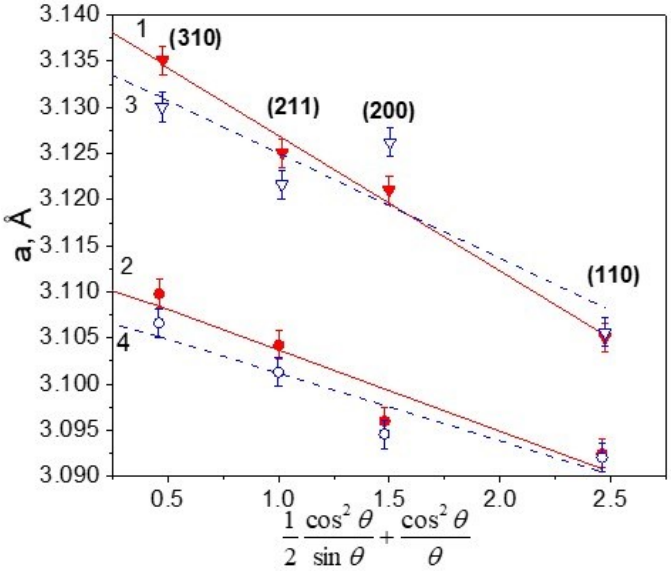
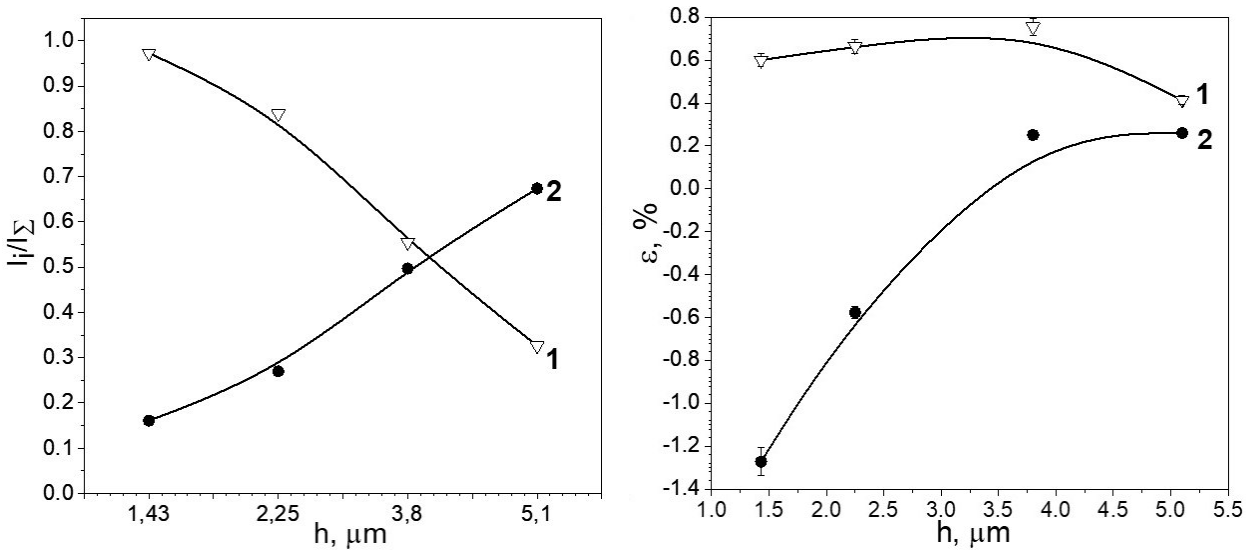


Рис. 3. *Зависимости параметров решетки фаз $B2^{surf}$ (кривые 1, 3) и $B2^{core}$ (кривые 2, 4) от функции* $a_{B2} = f\left[\frac{1}{2}\left(\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta}+\frac{\cos^2\theta}{\theta}\right)\right]$ *в образцах $Ti_{35}Ni_{35}Cu_{15}Zr_{15}$ (кривые 1, 2) и $Nb+/Ti_{35}Ni_{35}Cu_{15}Zr_{15}$ (кривые 3, 4)*

Fig. 3. *The dependences of lattice parameters of the $B2^{surf}$ (curves 1, 3) and $B2^{core}$ (curves 2, 4) phases on the function* $a_{B2} = f\left[\frac{1}{2}\left(\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta}+\frac{\cos^2\theta}{\theta}\right)\right]$ *in the $Ti_{35}Ni_{35}Cu_{15}Zr_{15}$ (curves 1, 2) and $Nb+/Ti_{35}Ni_{35}Cu_{15}Zr_{15}$ (curves 3, 4) samples*



a ***b***

Рис. 4. *Зависимости от толщины (h) эффективно отражающего слоя:*
a *– объемной доли фаз;* ***b*** *– микродеформации (ε).*
Кривые 1 и 2 соответствуют фазам $B2^{surf}$ и $B2^{core}$ в образцах $Nb+/Ti_{35}Ni_{35}Cu_{15}Zr_{15}$

Fig. 4. *Thickness (h) dependencies for the effective reflecting layer:*
a *– phase volume fractions;* ***b*** *– strain (ε).*
Curves 1 and 2 correspond to $B2^{surf}$ and $B2^{core}$ phases in $Nb+/Ti_{35}Ni_{35}Cu_{15}Zr_{15}$ samples

характера распределения напряжений по глубине анализируемого слоя, сопровождающееся изменением знаков напряжений в фазах $B2^{surf}$ и $B2^{core}$. В поверхностном слое фаза $B2^{surf}$ находится в состоянии растяжения, а фаза $B2^{core}$ – в состоянии сжатия, т. е. напряжения в обеих фазах взаимно компенсируют друг друга.

Одной из причин возникновения сжимающих и растягивающих напряжений в поверхностном слое могут быть радиационные повреждения кристаллической структуры, которые происходят в результате ионно-пучковой обработки ниобием и приводят не только к аморфизации поверхностного слоя, но и к упрочнению поверхностной фазы $B2^{surf}$. Эффект радиационного распухания, обусловленный внедрением ионов ниобия и образованием избыточных концентраций радиационных дефектов, может привести к сегрегации отдельных компонентов сплава в приповерхностном слое (под ионно-модифицированным) и, соответственно, к возникновению в этом слое растягивающих напряжений.

Одновременное наличие растягивающих напряжений в одной фазе и сжимающих – в другой, сосуществующих в одном слое, указывает на сложный характер взаимодействия фаз и напряженного состояния в модифицированном материале.

ВЫВОДЫ

1. Ионная-пучковая модификация ниобием приводит к формированию композитной структуры на поверхности сплава $Ti_{35}Ni_{35}Cu_{15}Zr_{15}$, состоящей из аморфной и кристаллических фаз (матричных фаз $B2^{surf}$ и $B2^{core}$, вторичных фаз $(Ti,Zr)_2(Ni,Cu)$ и TiZr).

2. Установлено, что образцы $Ti_{35}Ni_{35}Cu_{15}Zr_{15}$ и Nb+/$Ti_{35}Ni_{35}Cu_{15}Zr_{15}$ характеризуются слоевой структурой с градиентным распределением фаз по глубине: в поверхностном слое сплавов доминирует фаза $B2^{surf}$, а в глубинных слоях – фаза $B2^{core}$.

3. Выявлено, что в поверхностном ионно-модифицированном слое фаза $B2^{surf}$ находится в состоянии растяжения, а фаза $B2^{core}$ – в состоянии сжатия, что указывает на компенсацию напряжений и сложный характер взаимодействия фаз.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brantley W.A. Evolution, clinical applications, and prospects of nickel-titanium alloys for orthodontic purposes // Journal of the World Federation of Orthodontists. 2020. Vol. 9. № 3. P. S19–S26. DOI: 10.1016/j.ejwf.2020.08.005.
2. Tyagi Shivank A., Manjaiah M. Additive manufacturing of titanium-based lattice structures for medical applications // Bioprinting. 2023. Vol. 30. Article number e00267. DOI: 10.1016/j.bprint.2023.e00267.
3. Liu Bingfei, Hao Yangjie. Study on the Mechanical Properties of Ni-Ti-Cu Shape Memory alloy considering different Cu Contents // Computer Modeling in Engineering and Sciences. 2022. Vol. 131. № 3. P. 1601–1613. DOI: 10.32604/cmes.2022.019226.
4. Han Mi-Kyung, Hwang Moon-Jin, Yang Min-Soo, Yang Hong-So, Song Ho-Jun, Park Yeong-Joon. Effect of zirconium content on the microstructure, physical properties and corrosion behavior of Ti alloys // Materials Science and Engineering: A. 2014. Vol. 616. P. 268–274. DOI: 10.1016/j.msea.2014.08.010.
5. Shelyakov A.V., Sitnikov N.N., Borodako K.A., Khabibullina I.A., Dyadechko A.A. Structure and functional properties of rapidly quenched TiNiCu alloys with high copper contents // Journal of Physics: Conference Series. 2021. Vol. 1758. Article number 012036. DOI: 10.1088/1742-6596/1758/1/012036.
6. Frey M., Wegner J., Barreto E.S. et al. Laser powder bed fusion of Cu-Ti-Zr-Ni bulk metallic glasses in the Vit101 alloy system // Additive Manufacturing. 2023. Vol. 66. Article number 103467. DOI: 10.1016/j.addma.2023.103467.
7. Motallebzadeh A. Evaluation of mechanical properties and in vitro biocompatibility of TiZrTaNbHf refractory high-entropy alloy film as an alternative coating for TiO_2 layer on NiTi alloy // Surface and Coatings Technology. 2022. Vol. 448. Article number 128918. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2022.128918.
8. Xu Jingyuan, Zhang Jiawen, Shi Yangfan, Tang Jincheng, Huang Danni, Yan Ming, Dargusch M.S. Surface Modification of Biomedical Ti and Ti Alloys: A Review on Current Advances // Materials. 2022. Vol. 15. № 5. Article number 1749. DOI: 10.3390/ma15051749.
9. Yang Xue, Yang Chengjuan, Yang Zhen, Zhang Dai. A study on strengthening the corrosion resistance of NiTi SMA by composite femtosecond and nanosecond laser-induced hierarchical micro/nanostructures // Optics & Laser Technology. 2023. Vol. 163. № 5. Article number 109339. DOI: 10.2139/ssrn.4268849.
10. Semin V.O., Chernova A.P., Erkovich A.V., Ostapenko M.G., D'yachenko F.A., Khabibova E.D., Meisner L.L. Electrochemical Properties and Structure of the TiNi Alloy Surface Layers Implanted with Titanium and Niobium Ions // Inorganic Materials: Applied Research. 2024. Vol. 15. № 3. P. 636–648. DOI: 10.1134/S2075113324700060.
11. Ostapenko M.G., Semin V.O., Meisner L.L. et al. Comparative studies of the structure and residual stresses formed during tantalum alloying of TiNi surface layers by ion- or electron-beam method // Russian Physical Journal. 2023. Vol. 66. P. 503–511. DOI: 10.1007/s11182-023-02968-3.
12. Niinomi M. Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods // Science and Technology of Advanced Materials. 2016. Vol. 4. P. 445–454. DOI: 10.1016/j.stam.2003.09.002.
13. Nikolaev A.G., Oks E.M., Savkin K.P., Yushkov G.Yu., Brown I.G. Upgraded vacuum arc ion source for metal ion implantation // Review of Scientific Instruments. 2012. Vol. 83. Article number 02A501. DOI: 10.1063/1.3655529.
14. Williamson G.K., Smallman R.E. III. Dislocation densities in some annealed and cold-worked metals from measurements on the X-ray debye-scherrer spectrum // Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics. 1956. Vol. 1. № 1. P. 34–46. DOI: 10.1080/14786435608238074.
15. Ostapenko M.G., Semin V.O., D'yachenko F.A., Yuzhakova S.I. Microstructure and corrosion properties of the as cast Ti–Ni–Cu–Zr alloy // Journal of Materials Science. 2024. Vol. 60. P. 463–481. DOI: 10.1007/s10853-024-10456-3.
16. Orowan E. Classification and Nomenclature of Internal Stresses // Symposium on Internal Stresses in Metals and Alloys Institute of Metals. London: Royal Institution of Great Britain, 1947. P. 47–59.

REFERENCES

1. Brantley W.A. Evolution, clinical applications, and prospects of nickel-titanium alloys for orthodontic purposes. *Journal of the World Federation of Orthodontists*, 2020, vol. 9, no. 3, pp. S19–S26. DOI: 10.1016/j.ejwf.2020.08.005.
2. Tyagi Shivank A., Manjaiah M. Additive manufacturing of titanium-based lattice structures for medical applications. *Bioprinting*, 2023, vol. 30, article number e00267. DOI: 10.1016/j.bprint.2023.e00267.
3. Liu Bingfei, Hao Yangjie. Study on the Mechanical Properties of Ni-Ti-Cu Shape Memory alloy considering different Cu Contents. *Computer Modeling in Engineering and Sciences*, 2022, vol. 131, no. 3, pp. 1601–1613. DOI: 10.32604/cmes.2022.019226.
4. Han Mi-Kyung, Hwang Moon-Jin, Yang Min-Soo, Yang Hong-So, Song Ho-Jun, Park Yeong-Joon. Effect of zirconium content on the microstructure, physical properties and corrosion behavior of Ti alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 2014, vol. 616, pp. 268–274. DOI: 10.1016/j.msea.2014.08.010.
5. Shelyakov A.V., Sitnikov N.N., Borodako K.A., Khabibullina I.A., Dyadechko A.A. Structure and functional properties of rapidly quenched TiNiCu alloys with high copper contents. *Journal of Physics: Conference Series*, 2021, vol. 1758, article number 012036. DOI: 10.1088/1742-6596/1758/1/012036.
6. Frey M., Wegner J., Barreto E.S. et al. Laser powder bed fusion of Cu-Ti-Zr-Ni bulk metallic glasses in the Vit101 alloy system. *Additive Manufacturing*, 2023, vol. 66, article number 103467. DOI: 10.1016/j.addma.2023.103467.
7. Motallebzadeh A. Evaluation of mechanical properties and in vitro biocompatibility of TiZrTaNbHf refractory high-entropy alloy film as an alternative coating for TiO_2 layer on NiTi alloy. *Surface and Coatings Technology*, 2022, vol. 448, article number 128918. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2022.128918.
8. Xu Jingyuan, Zhang Jiawen, Shi Yangfan, Tang Jincheng, Huang Danni, Yan Ming, Dargusch M.S. Surface Modification of Biomedical Ti and Ti Alloys: A Review on Current Advances. *Materials*, 2022, vol. 15, no. 5, article number 1749. DOI: 10.3390/ma15051749.
9. Yang Xue, Yang Chengjuan, Yang Zhen, Zhang Dai. A study on strengthening the corrosion resistance of NiTi SMA by composite femtosecond and nanosecond laser-induced hierarchical micro/nanostructures. *Optics & Laser Technology*, 2023, vol. 163, no. 5, article number 109339. DOI: 10.2139/ssrn.4268849.
10. Semin V.O., Chernova A.P., Erkovich A.V., Ostapenko M.G., Dyachenko F.A., Khabibova E.D., Meisner L.L. Electrochemical Properties and Structure of the TiNi Alloy Surface Layers Implanted with Titanium and Niobium Ions. *Inorganic Materials: Applied Research*, 2024, vol. 15, no. 3, pp. 636–648. DOI: 10.1134/S2075113324700060.
11. Ostapenko M.G., Semin V.O., Meisner L.L. et al. Comparative studies of the structure and residual stresses formed during tantalum alloying of TiNi surface layers by ion- or electron-beam method. *Russian Physical Journal*, 2023, vol. 66, pp. 503–511. DOI: 10.1007/s11182-023-02968-3.
12. Niinomi M. Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2016, vol. 4, pp. 445–454. DOI: 10.1016/j.stam.2003.09.002.
13. Nikolaev A.G., Oks E.M., Savkin K.P., Yushkov G.Yu., Brown I.G. Upgraded vacuum arc ion source for metal ion implantation. *Review of Scientific Instruments*, 2012, vol. 83, article number 02A501. DOI: 10.1063/1.3655529.
14. Williamson G.K., Smallman R.E. III. Dislocation densities in some annealed and cold-worked metals from measurements on the X-ray debye-scherrer spectrum. *Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*, 1956, vol. 1, no. 1, pp. 34–46. DOI: 10.1080/14786435608238074.
15. Ostapenko M.G., Semin V.O., D'yachenko F.A., Yuzhakova S.I. Microstructure and corrosion properties of the as cast Ti–Ni–Cu–Zr alloy. *Journal of Materials Science*, 2024, vol. 60, pp. 463–481. DOI: 10.1007/s10853-024-10456-3.
16. Orowan E. Classification and Nomenclature of Internal Stresses. *Symposium on Internal Stresses in Metals and Alloys Institute of Metals*. London, Royal Institution of Great Britain Publ., 1947, pp. 47–59.

UDC 538.9
doi: https://doi.org/10.18323/2782-4039-2025-4-74-9

The influence of niobium ion-beam treatment on the structure and residual stresses in the $Ti_{35}Ni_{35}Cu_{15}Zr_{15}$ alloy

Sofya I. Yuzhakova*[1,2,3], graduate student, research assistant
at the Laboratory of Materials Science of Coatings and Nanotechnologies
Marina G. Ostapenko[2,4], PhD (Physics and Mathematics),
researcher at the Laboratory of Materials Science of Coatings and Nanotechnologies
Lyudmila L. Meisner[2,5], Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor,
chief researcher at the Laboratory of Materials Science of Coatings and Nanotechnologies
[1]*Tomsk State University, Tomsk (Russia)*
[2]*Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch of RAS, Tomsk (Russia)*

***E-mail:** sofayjakova@gmail.com

[3]ORCID: https://orcid.org/0009-0001-6885-4470
[4]ORCID: https://orcid.org/0000-0003-0176-606X
[5]ORCID: https://orcid.org/0000-0001-9760-5994

Received 21.04.2025 *Revised 25.08.2025* *Accepted 29.10.2025*

Abstract: Simultaneous doping of TiNi alloy with copper and zirconium by substituting zirconium for titanium and copper for nickel while maintaining the quasi-binary $(Ti_{35}Zr_{15})(Ni_{35}Cu_{15})$ composition enables the formation of two fundamentally different phase states – amorphous and crystalline – as a result of exposure of the material to low- and medium-energy ion beams. An amorphous layer synthesised from the same alloy on the surface of a medical implant made of a Ti–Ni–Cu–Zr alloy, not functional (stents, occluders), but structural (intervertebral discs, orthopedic braces), will allow protecting effectively the implant from the permanent effects of aggressive biological environments of any type (biological fluids, soft tissue, and bone). However, ion-beam modification of the Ti–Ni–Cu–Zr alloy surface can induce residual stresses that can change the properties of the original material. According to X-ray diffraction analysis, niobium ion treatment results in the formation of a layered structure with an amorphous-crystalline surface layer, a B2 matrix phase, and secondary $(Ti,Zr)_2(Ni,Cu)$ and TiZr phases. It was found that the B2 phase is a superposition of two phases, one of which, $B2^{core}$, predominates in the deeper layers of the sample, while $B2^{surf}$, conversely, is formed primarily in the surface layers. Analysis of the elastic stress state revealed that beneath the ion-modified surface layer, the $B2^{surf}$ phase is in a tensile state, while the $B2^{core}$ phase is in a compressed state, which indicates a complex interaction between the phases and the fact that the stresses in them can mutually compensate for each other. The obtained results are important for understanding the influence of ion implantation on the structure and properties of $Ti_{35}Ni_{35}Cu_{15}Zr_{15}$ alloys and optimising processing modes for medical applications.

Keywords: TiNi-based alloys; ion-beam surface modification; residual stresses; X-ray diffraction analysis; gradient structure

Acknowledgments: The research was carried out within the state assignment to ISPMS SB RAS (Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch of RAS), project FWRW-2021-0003. The research was carried out using equipment of the Centre for Collective Use “Nanotech” of ISPMS SB RAS.

The paper was written on the reports of the participants of the XII International School of Physical Materials Science (SPM-2025), Togliatti, September 15–19, 2025.

For citation: Yuzhakova S.I., Ostapenko M.G., Meisner L.L. The influence of niobium ion-beam treatment on the structure and residual stresses in the $Ti_{35}Ni_{35}Cu_{15}Zr_{15}$ alloy. *Frontier Materials & Technologies*, 2025, no. 4, pp. 103–111. DOI: https://doi.org/10.18323/2782-4039-2025-4-74-9.